

COMPENSATING AMORPHOUS SOLAR BATTERY ASSOCIATED WITH INSULATING LAYER

Publication number: JP59000972

Publication date: 1984-01-06

Inventor: ARAN MADAN

Applicant: CHEVRON RES

Classification:

- international: H01L31/04; H01L31/075; H01L31/20; H01L31/04;
H01L31/06; H01L31/18; (IPC1-7): H01L31/04

- European: H01L31/075; H01L31/20B

Application number: JP19830063517 19830411

Priority number(s): US19820367812 19820412

Also published as:



EP0092925 (A)

US4398054 (A)

Report a data error he

Abstract not available for JP59000972

Abstract of corresponding document: **US4398054**

A P-I-N type compensated amorphous silicon solar cell which incorporates an insulating layer adjacent to the compensated intrinsic amorphous silicon layer.

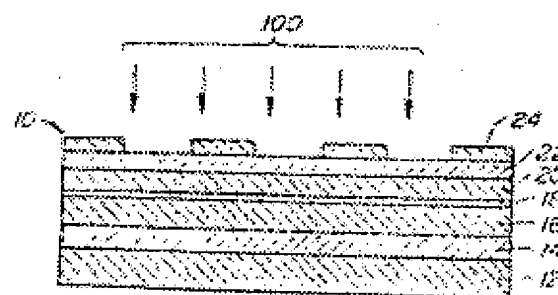


FIG. 1.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—972

⑤ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号
7021—5 F

④ 公開 昭和59年(1984)1月6日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 絶縁層を組み込む補償アモルファス太陽電池

州モラガ・ミルフィールド・ブ
レース457

⑯ 特 願 昭58—63517

⑰ 出 願 人 シエブロン・リサーチ・コンパ
ニー

⑱ 出 願 昭58(1983)4月11日

優先権主張 ⑳ 1982年4月12日㉑ 米国(US)
㉒ 367812

アメリカ合衆国カリフォルニア
州サンフランシスコ・マーケッ
ト・ストリート525

㉓ 発 明 者 アラン・マダン

㉔ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

アメリカ合衆国カリフォルニア

明 細 書

1. 発明の名称

絶縁層を組み込む補償アモルファス太陽電池

2. 特許請求の範囲

(I) 太陽電池であつて

電気伝導性の基板；

該基板と電気的に接触する P 型伝導性水素化ア
モルファスシリコンの層；

該 P 型層と接触する光活性補償真性水素化アモ
ルファスシリコンの層であつて、該層が約 1.6 eV
未満のバンドギャップエネルギーを有ししかも N
型および P 型ドーパントを層のバンドギャップを
減らすのに十分な量取り入れ、いつばう太陽放射
線による該層の照射中に該層から出るホールおよ
び電子の遷移時間より大きい再結合時間を保つ上
記層；

補償水素化アモルファスシリコンの該光活性層
に相接ししかも該層上に析出する電気的絶縁材料
の層；

該絶縁層と接触する N 型伝導性水素化アモル

ファスシリコンの層；および

該 N 型層と電気的に接触するための手段；

を特徴とする上記太陽電池。

(2) 該絶縁層が約 1～5 ナノメートルの厚みを有す
る、特許請求の範囲第 1 項に従うアモルファスシ
リコン太陽電池。

(3) 絶縁体を Si_3N_4 、 SiO_2 、 BN 、 Ta_2O_5 および
 Nb_2O_5 から成る群から選ぶ、特許請求の範囲第 2
項に従うアモルファスシリコン太陽電池。

(4) 該絶縁層が約 3 ナノメートルの厚みを有する、
特許請求の範囲第 3 項に従うアモルファスシリ
コン太陽電池。

(5) 該光活性補償層が約 500～約 1500 容積
ppm の量 N 型および P 型ドーパントを取り入れる、
特許請求の範囲第 1 項あるいは第 2 項に従うアモ
ルファスシリコン太陽電池。

(6) 補償層が約 1.5 eV のバンドギャップを有す
る、特許請求の範囲第 5 項に従う太陽電池。

(7) アモルファスシリコンがその中にハロゲンを
取り入れる、特許請求の範囲第 5 項に従う太陽電

池。

(8) アモルファスシリコン太陽電池において光活性補償真性水素化アモルファスシリコン層の中にホールをはね返す方法であつて、該太陽電池が太陽放射線に付随するN型層を組み込み、該方法が適当なN型およびP型のドーパントを光活性補償真性層の中に、それについて作製中に、該光活性真性領域のバンドギャップを減らすのに十分な量取り入れ、該ドーパントをホールと電子の再結合寿命が該真性層の照射中に該層から出てくる該ホールと電子の遷移時間より長いような量で取り入れ；および

光活性補償層および太陽放射線に付随するN型伝導水素化アモルファスシリコン層の間に絶縁層を作製する

ことを特徴とする上記方法。

(9) 特許請求の範囲第8項に記載の方法であつて、N型およびP型のドーパントをグロー放電装置内に、N型およびP型のドーパント濃度を500～約1500容積ppmのオーダーで含有する真性領

域を有する太陽電池の製造方法。光電池、たとえば水素化アモルファスシリコン太陽電池のごときは太陽放射線を有用な電気エネルギーに変換する能力がある。電気エネルギー変換は太陽電池分野で光電効果としてよく知られることの結果として起る。太陽電池に当る太陽放射線は電子およびホールを生じる半導体層により吸収される。電子およびホールは内蔵された

(built-in)電界、たとえば、太陽電池におけるN-I-P接合のような整流接合により分離される。電子はN型領域に向つて流れ、ホールはP型領域に向つて流れる。整流接合を通してのホールと電子の分離は、光電流として知られる電流および光電圧として知られる電圧の発生を引き起こす。

光電池の研究者は、経済的な面で従来の電気発生手段と競合できる太陽光からの電気発生にいたる種々の道筋を研究している。研究の焦点となる主領域の一つは低価格で大面積の水素化アモルファスシリコン太陽電池である。水素化アモルファスシリコンは低価格の半導体であつて、グロー放電、スパッタリング、あるいは反応スパッタ析出

域を作るのに十分な量取り入れる上記方法。

00 基板の温度が析出中約200～300℃である、特許請求の範囲第9項に従う方法。

01 該アモルファスシリコンに関する成長雰囲気はシリコン-水素-ハロゲンガスから成る、特許請求の範囲第8項に従う方法。

02 雰囲気ガスが SiF_4 および H_2 である、特許請求の範囲第11項に従う方法。

03 絶縁層が約5ナノメートル厚みである、特許請求の範囲第8項に従う方法。

04 絶縁層を Si_3N_4 、 SiO_2 、BN、 Ta_2O_5 、および Nb_2O_5 から成る群から選ぶ、特許請求の範囲第13項に従う方法。

05 補償層が約1.6 eV未満のバンドギャップエネルギーを有する、特許請求の範囲第14項に従う方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は薄膜太陽電池に関する。さらに詳しくは、この発明は薄膜水素化アモルファスシリコン太陽電池に関する。

のような方法により製造できる。これらの方法は自動化した製造技術および大面積パネルに適用できる。現在の研究は電池の面積が増大する際の装置の効率改善に焦点をあてている。電池は多くの知られた半導体形成、たとえばP-I-N太陽電池、N-I-P太陽電池、ショットキー障壁太陽電池およびMIS太陽電池のごときで作ることができる。最初の字句はそれを通して太陽放射線がまず太陽電池を透過する入射面を示す。

これまでのところでは、NIP装置などのような光活性真性領域を取込む装置は最も高い効率を呈した。しかしながら、シュワルツがJ. Appl. Phys. 53 715 (1982)において教示するところでは、NIP太陽電池における限界因子は装置の短絡電流(J_{sc})を下げるN型層へのホールの戻り拡散(back diffusion)である。加うるに、NIP装置の光活性真性領域は太陽放射線の最大吸収に関する最適バンドギャップより大きいバンドギャップを有する。それゆえ、NIP太陽電池であつて、太陽放射線が、ホールの戻り拡散を最少にするN

型領域を通して入り、しかも太陽放射線の吸収の増加に対する理想的バンドギャップにもつとよく適合する光活性領域を有する上記太陽電池を持つことが非常に望ましい。

光活性補償真性領域および、該真性領域と水素化アモルファスシリコンの付帯N型領域との間の絶縁層を組み入れる、アモルファスシリコン太陽電池を発明した。本発明がまた包含する方法は、光活性真性領域のバンドギャップを下げしかも光活性真性領域からホールがN型領域へ戻り拡散するのを抑制する方法である。

第1図は、光活性補償真性領域および、水素化アモルファスシリコンのN型層と光活性真性層との間の絶縁層を組み入れる、N-I-P水素化アモルファスシリコン太陽電池を例証する。

本発明は第1図を参照してもつと明確に例証するが第1図は10と呼称し以後太陽電池10とするN-I-P太陽電池を表わす。太陽放射線100は太陽電池10に入射し太陽電池の各層あるいは領域の入射面に関し参照点(reference point)

ができる。グロー放電が好ましい作製方法である。層14はP型伝導調節剤たとえばホウ素、アルミニウム、ガリウムあるいはインジウムあるいは他の適切なP型ドーパントのときでP型伝導にドーピングする。層14は典型的には約1.2~1.4 eVのオーダーのバンドギャップおよび約20~約50ナノメートル好ましくは約30ナノメートルの厚さを有する。層14は約20~約40,000容積ppm好ましくは約30,000 ppmの量のP型伝導調節剤を取り入れる。いつに、P型層は広いバンドギャップの、すなわち、もしアモルファスシリコンを NH_3 、 N_2O あるいは OH_4 を含む雰囲気内で作るなら、1.8 eVより大きいアモルファスシリコンとすることができる。

光活性補償真性アモルファスシリコンの層16を層14上に析出させる。光活性補償真性層は約250~約400ナノメートルの厚さで好ましくは約350ナノメートル厚さである。層16は約1.4~約1.6 eV好ましくは約1.5 eVのバンドギャップを有する。光活性層16はもしそれが補償され

を形成する。太陽電池10はステンレス鋼、モリブデン、チタンあるいは他の適当な材料から成る電気伝導性の基板12を含む。任意ではあるがアルミニウム、クロムあるいは他の非常に反射の良い金属の薄層を底の金属基板層12上に析出させて太陽放射線を光活性層16に反射して返すことができる。任意ではあるが、基板12は透明材料たとえばガラスあるいはサファイヤであつて、電氣的に伝導性の材料たとえばスズ酸化物、インジウムスズ酸化物あるいは同様の材料のような、以後T00と呼ぶ透明伝導酸化物のごときで被覆したものであつてもよい。もし基板12がT00層で被覆されるなら、そのとき太陽輻射熱はいずれの側からも入ることができる。

P型の水素化アモルファスシリコンの第一の層を基板12上に析出させる。層14は基板12にオーミック接触するP⁺型伝導から層16に接触するP型伝導まで等級づけるのが好ましい。水素化アモルファスシリコンはグロー放電、スパッタリング、あるいは反応スパッタリングにより作ること

なかつたら約^{1.7}1.7 eVの過剰のバンドギャップを持つ。補償領域の吸収の増加により層の厚みは減少できる。非補償層は曲線的には400~1000ナノメートルのオーダーの厚みである。N型およびP型ドーパントは層16に約500~約1500容積ppmの濃度で取り入れられる。ドーパントの濃度は光活性真性領域のバンドギャップを減少ししかもそれゆえ吸収を増すように調節する。ドーパントの取り入れは欠陥状態密度を増す傾向にあるので、ドーパントの濃度は、光により生成した電子とホールの再結合寿命がホールと電子がそれぞれN型およびP型の領域に泳動(migrate)する遷移時間よりも長いように調節すべきである。

P型ドーパントを加えて光学バンドギャップを所望のバンドギャップエネルギー、好ましくは約1.5 eVに減らす。しかしながら、P型ドーパントは材料のフェルミ準位を補償光活性真性水素化アモルファスシリコンのそれより小さく下げる。それゆえ、十分なN型ドーパントをやはり加えて真性水素化シリコンのフェルミ準位を非補償水素

化アモルファスシリコンの単位に戻し上げる。好ましくはN型ドーパントの単位を調節して目的の太陽電池が次のフェルミ単位を持つようにする、つまり、P型 α -Si:HあるいはP型 α -Si:F:Hなどのような種々のドーパした半導体材料あるいはショットキー障壁金属のいずれかと接触する補償真性材料に関し最も広い可能な消費幅(depletion width)を与えるようなフェルミ単位を持つ。一定量のN型ドーパントを加えて、約0.6 eV~約0.8 eV好ましくは約0.7 eVの伝導活性化エネルギーとつながる水素化アモルファスシリコンのホトルミネセンスを最大にする。

太陽電池の光活性真性層16およびN型層20の間に薄い絶縁層18がある。絶縁層は約1~5ナノメートル好ましくは約3ナノメートルの厚みを持つ。適当な絶縁材は窒化ケイ素 Si_3N_4 、 SiO_2 、BN、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 などである。 Si_3N_4 および SiO_2 が好ましい、なぜなら材料がシランおよびアンモニアあるいはそれぞれシランおよび亜酸化窒素の雰囲気内で作ることができるので。絶縁層

絶縁層18の上に作る。層20は層18界面でのN型伝導から層22界面での N^+ 型伝導まで等級づけるのが好ましい。 N^+ 型伝導は層22へのオーーム接触を確実にする。層20は適当なN型ドーパントたとえばリン、ヒ素、窒素、アンチモンなどを取り入れる。リンはそれをホスフィンガス PH_3 を用いての層のグロー放電作成中に取り入れることができるので好ましいドーパントである。層20は約10~約40ナノメートル好ましくは約20~約30ナノメートルの厚みで約10,000容積ppmのドーパント濃度および約1.8 eVのバンドギャップを有する。

透明伝導電極、つまりTOE電極の層22を層20の上に作る。TOE層を4分の1波長の厚みで任意に作つて反反射特性を有ししかも太陽電池の総括効率を増すことができる。適当なTOE層はインジウムスズ酸化物のような透明伝導酸化物TOOとすることができる。TOO層22は約50~約150ナノメートル好ましくは約70ナノメートルの厚みを有することができる。TOO層は約60オーーム/平

18を光活性真性補償層16とN型層20との間に組み入れることは光活性補償真性層16中にホールをはね返すのに役立つ。ホールのはね返しによりそれらがN型層20内の電子と結合するのを防ぎそれゆえ太陽電池の J_{sc} を減らすことになる。

絶縁体の電子親和力が半導体材料と同じでありしかも電流の流れに何らの障害がないように、絶縁体18を選びおよび(あるいは)調節する。しかしながら、半導体のバンドギャップエネルギーと比較すると絶縁体の比較的広いバンドギャップエネルギーのために、この絶縁体層はホールの戻り拡散(back diffusion)に対する障壁を与える。このホールの戻り拡散の抑制は太陽スペクトルの青色領域での太陽電池の量子効率を増す。絶縁層の厚みはAM1助短スペクトルの青色端での量子効率を最大にするように調節する。この厚みを越えて、太陽電池の総括量子効率は、太陽電池が半導体支配管理(regime)よりもむしろトンネル支配管理において働くので減少する。

N型の水素化アモルファスシリコンの層20を

方未済、好ましくは約30オーーム/平方未済しかも最も好ましくは約20オーーム/平方未済の面積抵抗を持つべきである。任意ではあるが、層22は金、白金などのような薄い透明金属とすることができる。

太陽電池10の寸法が増すと、格子電極24をTOE電極22上に作つて、100で例示の太陽放射線による照射(illumination)中に発生する電流を太陽電池から取り出さねばならない。

任意であるが、電池は背壁構造、つまり主要支持基板がガラスあるいはサファイヤのような透明材料でありしかもTOOが透明基板と接触する構造で作ることができる。本実施態様においては、背面電極12は、ここで参照する米国特許明細書第4,162,505号に教示するような厚膜サーメットとすることができる。

装置は従来技術たとえばここで参照される米国特許明細書第4,064,521号;第4,217,148号;および第4,226,898号に記載の公知方法により作ることができる。適当なグロー放電装置

は市販品で入手できる、たとえばマサチューセツツのウオパーンにある Plasma-Therm, Inc. の子会社である Plasma Systems, Inc. の Model 2306, カリフォルニアのマウンテンビューにある Pacific Western Systems, Inc. の製品である Model PWS 450 Coyote, あるいはマサチューセツツのワルタムにある LFE Corp. の製品である Model PND-301-MQ (6) のごときである。

たとえば、P型あるいはP⁺型の水素化アモルファスシリコンは、 $\text{SiH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$, $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$, $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$, $\text{SiOCl}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$ 、水素化シリコンガス不足水素およびP型ドーパントなどから作ることができる。広いバンドギャップのP型材料は $\text{SiH}_4 + \text{OH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$, $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6$, $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$ 、水素化シリコンガスおよび OH_4 あるいは NH_3 などから作ることができる。補償真性アモルファスシリコンは $\text{SiH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{PH}_3$, $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{PH}_3$, $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{PH}_3$ 、他の水素化シリコンガス、水素、ジボラン、ホスフィンなどが

ら作ることができる。N型あるいはN⁺型材料はP型材料と同じ材料から作ることができるが、 PH_3 , AsH_3 あるいは他の適当なN型ドーパントをP型ドーパントと置換する。適当な基板温度は約250~350℃であり、0.2~2 w/cm²の電力密度、5~50 SLMの流速および0.1~2 Torrの析出圧力を有する。

さらに詳細に言えば、基板をグロー放電装置内に置き、装置内の圧力を約10⁻⁶ Torrに減らす。その後で基板の温度を約280℃に上げ、約20 SLMの流速で約1~5%の B_2H_6 を含むシランをグロー放電装置内に入れ、バックグランド圧力を約0.5 Torrに保つ。グロー放電電極に通電しP型にドーピングする流れ割合を含むシランを流し続けて約20ナノメートル厚さのP型層を形成する。その後で、P型ドーピング濃度を約500容積ppm~1500容積ppmに減らしおよびN型ドーピング源を出して約500~1500容積ppmのN型およびP型ドーパントを含む約350ナノメートルの補償光活性真性領域を成長させる。光活性層の成

長が完了すると、N型およびP型のドーパントを止めてアンモニアをグロー放電室に雰囲気約70%シラン、30%アンモニアであるように量入れる。ガスの流速は約20 SLMである。約3ナノメートルの薄い絶縁層を光活性補償真性領域上に析出するまで流速を継続する。絶縁層の成長が完了するとアンモニア流を止め、1%のリンのN型ドーパントとともにシランを入れてN型伝導アモルファスシリコンの20~30ナノメートル厚の層を成長させる。N型層の成長中に基板温度は約280℃に下げる。

その後で透明伝導酸化物を蒸着によりN⁺型層の上に作る。もし必要なら、格子電極を透明伝導酸化物上に、マスクなどを通してフォトリソグラフィ技術あるいは電子ビーム蒸着によつて作成する。最後に、線を上部電極および底の基板電極に接続する。

本発明はN型/補償真性/絶縁/P型太陽電池として記載するが、本発明の実施態様はどんな装置にも、つまり光活性真性領域および、MIS太陽

電池あるいはN型ショットキー障壁太陽電池のような太陽放射線に付随するN型領域とを組み込む装置に等しく応用できる。太陽電池は、ここに参照する米国特許明細書第4,316,049号に開示するように太陽蓄電池(solar battery)として作ることにもできる。本発明の改変は通常のすぐれた技術者には明らかであろうが本発明の範囲内にあると考える。

4. 図面の簡単な説明

第1図はN-I-P太陽電池の構成を示す。
10…太陽電池、12…基板電極、14…P型水素化アモルファスシリコン、16…光活性補償真性アモルファスシリコン、18…絶縁層、20…N型水素化アモルファスシリコン、22…透明伝導電極、24…格子電極、100…太陽放射線。

代理人 浅 村 皓
外 2 名

特開昭59-472(6)

手続補正書(方式)

昭和58年8月4日

特許庁長官殿

図面の浄書(内容に変更なし)

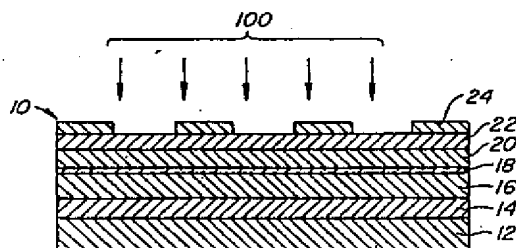


FIG. 1.

1. 事件の表示

昭和58年特許願第 63517 号

2. 発明の名称

絶縁層を組込む薄膜太陽電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名

(名称)

シェアロン リサーチ コンパニー

4. 代理人

居所

氏名

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング331

電話 (211) 3651 (代表)

(6669) 浅村



5. 補正命令の日付

昭和58年7月26日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

図面の浄書 (内容に変更なし)

8. 補正の内容 別紙のとおり